

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

L5 ANSWER 4 OF 22 CA COPYRIGHT 2000 ACS
 AN 120:324500 CA
 TI Preparation of epoxy resins with norbornane backbones
 IN Kobayashi, Masaaki; Igai, Keizo; Matsuno, Mitsuo
 PA Nippon Oil Co Ltd, Japan
 SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 11 pp.
 CODEN: JKXXAF
 DT Patent
 LA Japanese
 IC ICM C08G059-02
 ICS C08G065-26
 CC 35-7 (Chemistry of Synthetic High Polymers)
 Section cross-reference(s): 37, 76

FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 05230168	A2	19930907	JP 1992-60906	19920218
GI					

* STRUCTURE DIAGRAM TOO LARGE FOR DISPLAY - AVAILABLE VIA OFFLINE PRINT *

AB Title epoxy resins I [R = H, OH, hydrocarbon residue; p1-i, q1-i = 0-500; p1-i = q1-i = 1-500; A = norbornane units II (m = 0-2; R1-12 = H, C1-10 hydrocarbon radical; X = [CH2CHC(OR15)CH2OR16 (R15, R16 = H, HC) or propene]-contg. epoxy units III (R13, R14 = H, C1-10 hydrocarbon radical)]; B = epoxy units IV (epoxy may opens to OH or C1-10 alkoxy); A and B may be arranged at random], showing hardness, strength, elec. characteristics, and weather resistance and low hygroscopicity, useful for sealing large scale integrators and semiconductors, are prepd. by polymn. of epoxy compds. V by using Lewis acid catalysts in the presence of active

H-contg. org. compds. Thus, after 20.0 g 6-epoxyethyl-3-oxatricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octane was stirred in 2.0 mL EtOH and 20 mL EtOAc, 15 mL 0.20 mol/L-BF3.OEt2 soln. was added dropwise at 10.degree. and stirred for 24 h to obtain 14.7 g a white powd. polymer.

ST epoxyethyloxatricyclooctane polymn; hardness epoxy resin prepn; strength epoxy resin prepn; weather resistance epoxy resin prepn; elec characteristic epoxy resin prepn; hygroscopicity redn epoxy resin prepn; boron trifluoride etherate polymn catalyst; ethanol epoxy resin prepn

IT Polymerization catalysts
 (Lewis acids, for prepn. of norbornane backbone-contg. epoxy resins)

IT Potting compositions
 (norbornane backbone-contg. epoxy resins, for circuit boards)

IT Epoxy resins, preparation
 RL: PREP (Preparation)
 (norbornane group-contg., prepn. of, with hardness and strength and elec. characteristics and weather resistance and low hygroscopicity)

IT Lewis acids
 RL: CAT (Catalyst use); USES (Uses)
 (polymn. catalysts, for prepn. of norbornane backbone-contg. epoxy resins)

IT Weathering
 (resistance to, of norbornane backbone-contg. epoxy resins)

IT 109-63-7 372-44-1, Boron trifluoride phenolate
 RL: CAT (Catalyst use); USES (Uses)

[REDACTED]

(polymn. catalysts, for prepn. of norbornane backbone-contg. epoxy resins)

IT 150773-87-8P 152636-74-3P 152636-75-4P

RL: PREP (Preparation)

(prepn. of, with hardness and strength and elec. characteristics and

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-230168

(43)公開日 平成5年(1993)9月7日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 C 59/02	NGY	8416-4J		
65/26	NQW	9167-4J		

審査請求 未請求 請求項の数1(全11頁)

(21)出願番号 特願平4-60906

(22)出願日 平成4年(1992)2月18日

(71)出願人 000004444

日本石油株式会社

東京都港区西新橋1丁目3番12号

(72)発明者 小林 正明

神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 日本石油株式会社中央技術研究所内

(72)発明者 猪飼 慶三

神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 日本石油株式会社中央技術研究所内

(72)発明者 松野 光雄

神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 日本石油株式会社中央技術研究所内

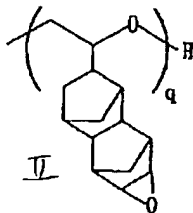
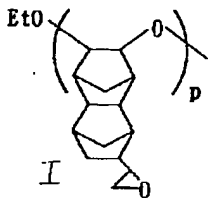
(74)代理人 弁理士 小田島 平吉 (外1名)

(54)【発明の名称】 エポキシ樹脂の製造方法

(57)【要約】 (修正有)

【目的】ノボルナン骨格をするエポキシ樹脂を高収率で製造する方法の提供。

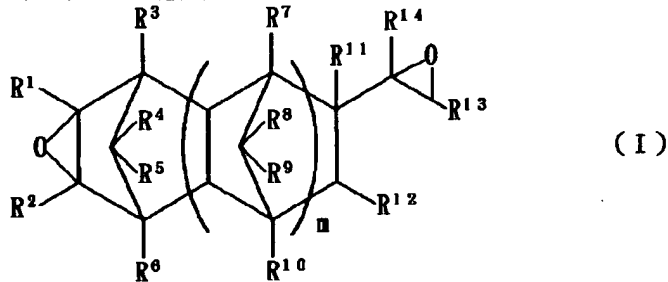
【構成】2、3-エポキシ-6-エポキシエチル-1，4；5、8-ジメタノーデカヒドロナフタレン等のエポキシドを活性水素を含有する有機化合物の存在下にルイス酸触媒(BF₃・OEt₂により重合して、式Iおよび式IIの繰返し単位を有するエポキシ樹脂等を製造する。



【特許請求の範囲】

*【化1】

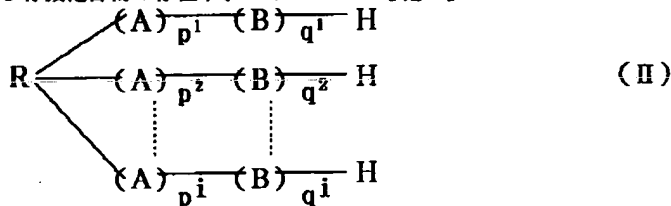
【請求項1】 一般式(I)で表される化合物



(式中mは0~2の整数であり、R¹ないしR¹⁴はそれぞれ水素原子あるいは炭素数1~10の炭化水素基を表す。)を活性水素を有する有機化合物の存在下、ルイス※

※酸触媒により重合させることを特徴とする一般式(II)で表されるエポキシ樹脂の製造方法。

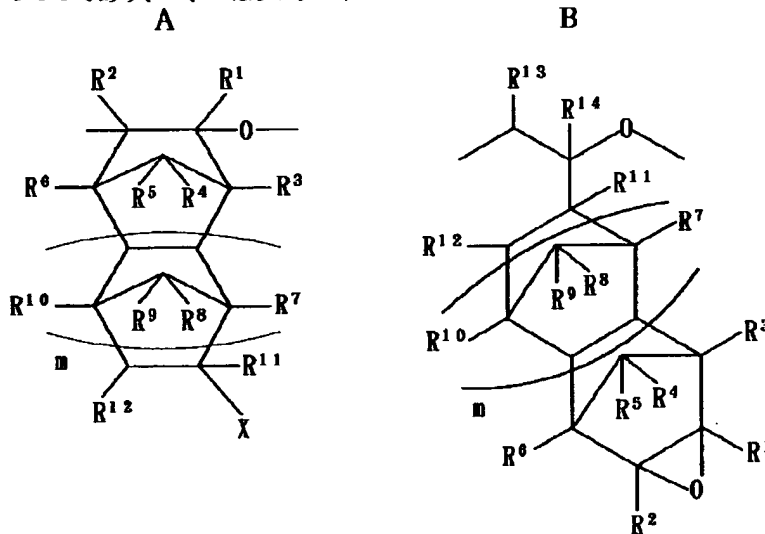
【化2】



(式中Rは水素原子、水酸基または炭化水素残基を表し、iは該炭化水素残基の価数を示す。p¹、p²... pⁱおよびq¹、q²... qⁱは0~500の整数であり、その総和が1~500であり、A、Bはランダムに★

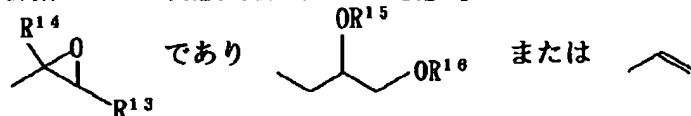
20★並んでいてもよく、それぞれエポキシ基を有する脂環式骨格で次式で表される。

【化3】



ここにmは0~2の整数であり、R¹ないしR¹⁴はそれぞれ水素原子あるいは炭素数1~10の炭化水素基を表す。Xは

【化4】



を含んでいてもよい。ただしR¹⁵およびR¹⁶は水素原子または炭素数1~10の炭化水素基を表す。またBのエポキシ基は開環して水酸基または炭素数1~10のアルコキシ基になつていてもよい。)

【発明の詳細な説明】

◆【0001】

【産業上の利用分野】本発明は分子内にエポキシ基を有する新規なエポキシ樹脂の製造方法に関する。

【0002】

◆50 【従来技術および発明が解決しようとする課題】ノルボ

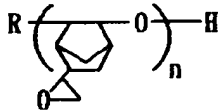
3

ルナン骨格をもつエポキシ樹脂は、硬度、強度において優れ、吸湿性が小さい。また芳香族環を有するもの比べて耐候性に優れ、Na、Clなどの不純物を含まないために電気特性に優れているなどの性質を有するため、LSI、半導体等の封止材料などの用途において用いられている。

【0003】従来のエポキシ樹脂、例えば、

【0004】

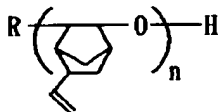
【化5】



【0005】のような構造のノルボルナン骨格をもつエポキシ樹脂を製造する方法は特開昭64-9216号などにより公知である。しかし、この方法では

【0006】

【化6】



10

*【0007】のようなオリゴマー中の反応性の低いビニル基を過酸などを用いてエポキシ化するため、転化率が低い、また転化率を上げるために過剰の酸化剤を用いると副生成物が増えるといった欠点を有していた。

【0008】このようにノルボルナン骨格を有するエポキシ樹脂の容易な製造方法はこれまで見出されていなかった。

【0009】

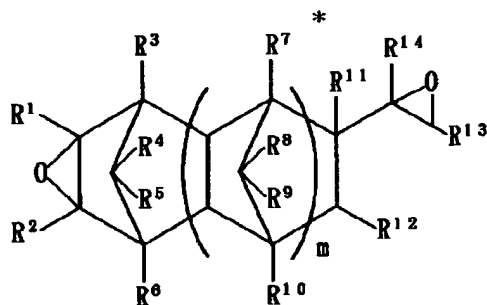
【課題を解決するための手段】本発明者らは、従来方法のエポキシ化転化率が低く過剰のエポキシ化剤を要するという欠点を克服することに関して鋭意検討したところ、ルイス酸触媒により1分子中に2個のエポキシ基を有する特定化合物を重合させると、両方のエポキシ基が開環してゲル化が起こるが、活性水素を有する化合物存在下でルイス酸触媒を用いるとゲル化が防ぎ、一方のエポキシ基を残して開環重合させ得ることを見だし本発明に到った。

【0010】すなわち、本発明は、一般式(I)で表される化合物

20

【0011】

【化7】



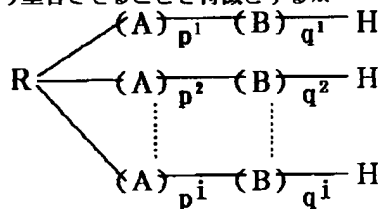
(I)

【0012】(式中mは0~2の整数であり、R¹ないしR¹⁴はそれぞれ水素原子あるいは炭素数1~10の炭化水素基を表す。)を活性水素を有する有機化合物の存在下、ルイス酸触媒により重合させることを特徴とする※

※一般式(II)で表されるエポキシ樹脂の製造方法に関する。

【0013】

【化8】



(II)

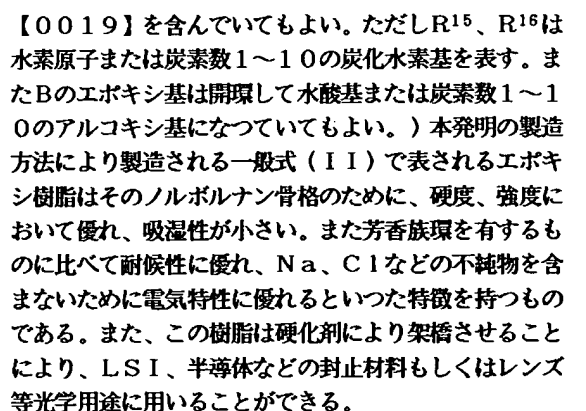
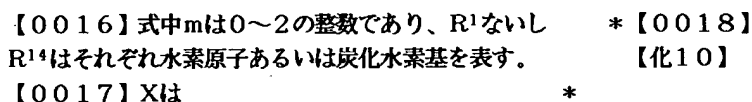
【0014】(式中Rは水素原子、水酸基または炭化水素残基を表し、iは該炭化水素残基の価数を示す。

p¹、p²...pⁱおよびq¹、q²...qⁱは0~500の整数であり、その総和が1~500であり、A、B★

★はランダムに並んでいてもよく、それぞれエポキシ基を有する脂環式骨格で次式で表される。

【0015】

【化9】

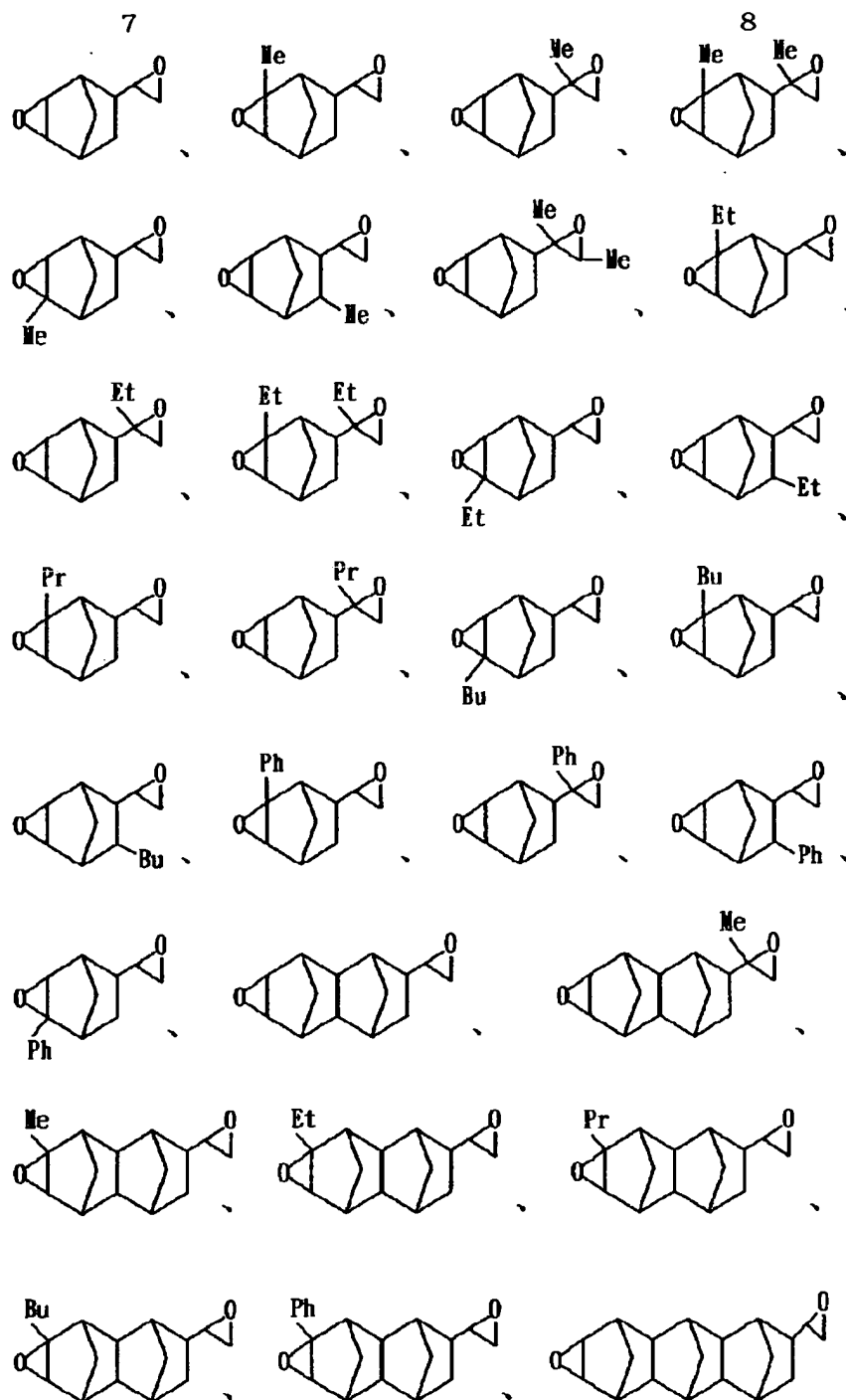


※【００２１】以下、本発明について詳細に説明する。

【0022】本発明において用いられる一般式(Ⅰ)で表される化合物としては、式(Ⅰ)中において、 m は0～2、好ましくは0～1の整数であり、 R^1 ないし R^{14} はそれぞれ水素原子あるいは炭素数1～10、好ましくは1～6の炭化水素基を表し、各々同一でも異なつてもよい。該炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などのアルキル基、フェニル基、トリル基などのアリール基などが例示できる。具体的に

【0023】

【化11】



【0024】(ここでMe=CH₃、Et=C₂H₅、Pr=C₃H₇、Bu=C₄H₉、Ph=C₆H₅)などが挙げられる。なお、これらのジエポキシ化合物は容易に製造されるものであり、例えば特願平2-101572号に記載されている。

【0025】本発明でいう活性水素を有する有機化合物の活性水素とは、酸素、窒素、硫黄等のヘテロ原子に結合する水素原子のことをいう。本発明において用いられる活性水素を有する化合物としては、特に限定されないが、アルコール類、フェノール類、カルボン酸類、アミ*50

*ン類、チオール類等が挙げられる。

【0026】アルコール類としては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、オクタノール、ベンジルアルコールのような通常炭素数1~20、好ましくは1~12の一価のアルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチ

ルグリコール、オキシビバリン酸ネオペンチルグリコールエステル、シクロヘキサジメタノール、グリセリン、ジグリセリン、ポリグリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ペンタエリスリトールなどの多価アルコール等が挙げられる。

【0027】フェノール類としては、フェノール、クレゾール、カテコール、ピロガロール、ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、ビスフェノールA、ビスフェノールF、4,4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、ビスフェノールS、フェノール樹脂、クレゾールノボラック樹脂等が挙げられる。

【0028】カルボン酸類としては、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、動植物の脂肪酸、フマル酸、マレイン酸、アジピン酸、ドデカン2酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、ポリアクリル酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸等が挙げられる。

【0029】アミン類としてはモノメチルアミン、ジメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、プロピルアミン、モノブチルアミン、ジブチルアミン、ペンチルアミン、ヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン、オクチルアミン、ドデシルアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、イソホロンジアミン、キシレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、エタノールアミン等が挙げられる。

【0030】チオール類としてはメチルメルカプタン、エチルメルカプタン、プロピルメルカプタン、フェニルメルカプタン等のメルカプト類、メルカプトプロピオン酸あるいはエチレングリコールジメルカプトプロピオン酸エステル、トリメチロールプロパントリメルカプトプロピオン酸、ペンタエリスリトールペンタメルカプトプロピオン酸等の多価アルコールエステル等が挙げられる。

【0031】さらにその他活性水素を有する化合物としてはポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル部分加水分解物、でんぷん、セルロース、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、ヒドロキシエチルセルロース、アクリルポリオール澱粉、スチレンアリルアルコール共重合樹脂、スチレン-マレイン酸共重合樹脂、アルキッド樹脂、ポリエステルポリオール樹脂、ポリエステルカルボン酸樹脂、ポリプロピレンポリオール、ポリテトラメチレングリコール等がある。

【0032】本発明でいうルイス酸とは、空軌道を用いて他の化合物との反応を開始し得る化合物を言う。本発明に於いて触媒として用いられるルイス酸としては、例えばハロゲン化金属化合物、有機金属化合物、有機塩等がある。

【0033】ハロゲン化金属化合物としては、ホウ素、アルミニウム、アンチモン、鉄、チタン、錫、モリブデン、タングステンなどのハロゲン化金属が挙げられ、具体的には三弗化ホウ素、トリクロロボラン、トリクロロ

アルミニウム、トリプロモアルミニウム、トリクロロアルミニウム、ペンタクロロアンチモン、トリクロロ鉄、ジクロロ鉄、テトラクロロチタン、テトラクロロ錫、テトラプロモ錫、ペンタクロロモリブデン、ヘキサクロロタングステン、ペンタフルオロリン等が挙げられる。またこれらは有機物との錯体として用いてもよい。

【0034】有機金属化合物としては、アルカリ金属アルコキシド、アルキル化アルカリ金属、アルカリ土類金属アルコキシド、アルキル化アルカリ金属、アルキル化アルカリ土類金属、一般式 R_nAlX_{3-n} (Rは、炭素数1~12、好ましくは1~6のアルキル基、アルコキシ基などの炭化水素基、Xはハロゲン原子を示す、nは $0 < n \leq 3$) で表される有機アルミニウム化合物、一般式 $R'MgX$ (R'は、炭素数1~12のメチル基、エチル基などに例示されるアルキル基、フェニル基などの例示されるアリール基などの炭化水素基、Xは臭素、塩素、ヨウ素などのハロゲン原子を示す) で表されるグリニヤール試薬化合物などが挙げられる。さらに具体的には、アルカリ金属アルコキシド中のアルカリ金属としてはリチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム等が例示でき、またアルカリ土類金属アルコキシド中のアルカリ土類金属としてはベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム等が挙げられる。またかかる各種の金属アルコキシド中のアルコキシ基としては、一価のアルコールからの誘導されるもの、多価のアルコールからの誘導されるもの、またフェノール類から誘導されるもののいずれのものでもよく、一価のアルコールとしては、通常炭素数1~20、好ましくは1~12のものが用いられ、具体的にはメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、オクタノール、ベンジルアルコールなどが挙げられる。また多価アルコールとしてはエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、オキシビバリン酸ネオペンチルグリコールエステル、シクロヘキサジメタノール、グリセリン、ジグリセリン、ポリグリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ペンタエリスリトールなどがあり、フェノール類としてはフェノール、クレゾール、カテコール、ピロガロール、ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、ビスフェノールA、ビスフェノールF、4,4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、ビスフェノールS、フェノール樹脂、クレゾールノボラック樹脂等が挙げられる。

【0035】アルキル化アルカリ金属のアルカリ金属としてはリチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム等があり、また、アルキル化アルカリ土類金属のアルカリ土類金属としては、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム等が挙げられる。また

11

これらのアルキル化金属化合物のアルキル基としては通常炭素数1~12、好ましくは1~8のものであり、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、フェニル基、ベンジル基等がある。具体的にはメチルリチウム、ブチルリチウム、フェニルリチウムなどのアルキル化アルカリ金属、ジエチル亜鉛、ジエチルカドミウムなどが挙げられる。

【0036】前記一般式で表される有機アルミニウム化合物としては、具体的にはトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリ-n-プロピルアルミニウム、トリ-i-プロピルアルミニウム、トリ-i-ブチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリドなどがある。

【0037】一般式 $R' MgX$ で表されるグリニヤール化合物としては、具体的にはメチルマグネシウムブロミド、エチルマグネシウムブロミド、プロピルマグネシウムブロミド、ブチルマグネシウムブロミド、フェニルマグネシウムブロミド、メチルマグネシウムクロリド、エチルマグネシウムクロリド、プロピルマグネシウムクロリド、フェニルマグネシウムクロリド、ブチルマグネシウムクロリド、メチルマグネシウムアイオダイド、エチルマグネシウムアイオダイド、プロピルマグネシウムアイオダイド、フェニルマグネシウムアイオダイド、ブチルマグネシウムアイオダイド等が挙げられる。

【0038】また、前記有機塩としては例えば、一般式 (IV) で表される塩類が具体的に例示できる。

【0039】

【化12】 $P^+ \cdot Q^-$ (IV)

式中 P^+ としては Ph_3C^+ (トリフェニルメチルイオン)、 $C_7H_7^+$ (トロピリウムイオン)、 CH_3CO^+ (アセチルイオン) 等があり、 Q^- としては ClO_4^- 、 $SbCl_6^-$ 、 $SnCl_5^-$ 、 $AlCl_4^-$ 、 BF_4^- 等が挙げられる。

【0040】本発明の製造方法において用いる触媒量は化合物 (I) に対して、通常0.01~50mol%、好ましくは0.05~10mol%、さらに好ましくは0.1~5が望ましく、また活性水素化合物は該触媒に対して、通常0.01~100当量、好ましくは0.05~20当量、さらに好ましくは0.1~10当量の範囲で用いることが望ましい。

【0041】また、本発明における重合反応は通常-70℃~200℃、好ましくは-20~50℃の温度範囲内で行うことが望ましい。この温度範囲よりも低い温度では反応は遅いかほとんど進行せず、実用的ではない。またこの範囲より高い温度では反応のコントロールが難しくまた加熱方法を工夫するなどの必要があり、実用的でない。また、反応時間は通常5~1000時間、好ましくは24~240時間が望ましい。

【0042】重合反応は溶媒は用いても用いなくてもよ

12

いが、用いる場合、溶媒としては化合物 (I) と活性水素化合物とが可溶で溶媒自身が重合しないものであれば用いることができる。好ましい溶媒としてはペンタン、n-ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン等芳香族炭化水素、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジオキサン等エーテル類、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、ジクロロエタン、トリクロロエタン、テトラクロロエタン等ハロゲン化物、その他アセトン、酢酸エチル、ジメチルホルムアミド、アセトニトリル等が挙げられる。

【0043】これら、触媒、活性水素化合物、溶媒および反応温度を任意に組み合わせることにより、生成物 (II) の分子量を調節することができる。製造される一般式 (II) で表される樹脂の分子量は、通常300~100,000、好ましくは20,000である。

【0044】次に、本発明の製造方法により得られる一般式 (II) で表されるエポキシ樹脂について説明する。

【0045】本発明の一般式 (II) で表されるエポキシ樹脂は、式中において、 p^1, p^2, \dots, p^i および q^1, q^2, \dots, q^i は0~500、好ましくは0~300、好ましくは100の整数であり、かつその総和が1~500、好ましくは1~300、さらに好ましくは1~100、特に好ましくは1~50である。

【0046】また、Rは水素原子、水素基または炭化水素残基を表し、またiは該炭化水素残基の価数を表す。該炭化水素残基は、一価または多価の炭化水素残基が挙げられ、一価の炭化水素残基としては、通常炭素数1~20、好ましくは、1~12のものであり、メトキシ基、エトキシ基、i-プロポキシ基、t-ブトキシ基、n-ブトキシ基、フェノキシ基、ベンジロキシ基等のアルコキシ基、アミノ基

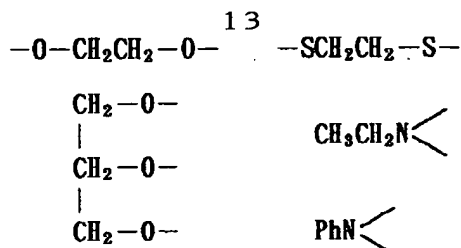
メチルアミノ基、エチルアミノ基等のモノアルキルアミノ基
ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、モルフォリノ基、ピペリジノ基、ピロリジノ基等のジアルキルアミノ基

40 メチルチオ基、エチルチオ基等のアルキルチオ基等が挙げられる。

【0047】また多価の炭化水素残基としては、

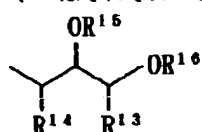
【0048】

【化13】

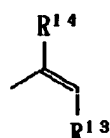


【0049】などが挙げられる。これらの炭化水素残基は、例えば、前述の製造時において用いる活性水素を有する有機化合物および／または触媒であるルイス酸（有機金属化合物、有機塩など）を前駆体としてその残基である。

【0050】また、構造単位A、Bはそれぞれエポキシ*



および／または



【0054】を0～50%含んでもよい。また、かかるXの構成単位においてR¹⁵、R¹⁶は水素原子または炭素数1～10、好ましくは1～5のメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基などのアルキル基、フェニル基、トリル基などのアリール基などの炭化水素基を表すものである。またBのエポキシ基は開環して水酸基または炭素数1～10、好ましくは1～5のメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基などのアルコキシ基になつていてもよい。

【0055】

【発明の効果】本発明の一般式（I）で表されるエトキシ樹脂はそのノルボルナン骨格のために硬度、強度に於いて優れ、吸湿性が小さい。また芳香環を有する物に比べ耐候性に優れ、Na、Cl等の不純物を含まないために電気特性に優れているといった特徴をもつ。またこの樹脂は硬化剤により架橋させることができ、LSI、半導体等の封止材料に用いることができる。

【0056】以下、本発明について、実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。

【0057】

【実施例】

合成例1

化合物（I）の例として6-エポキシエチル-3-オキサトリシクロ[3.2.1.0^{2,4}]オクタンは特願平2-101572に従い、5-ビニルピシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エンから次のようにして合成することができる。

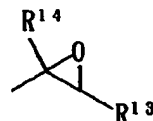
【0058】すなわち、攪拌機、pH電極および温度計を備えた31三ツ口丸底フラスコに5-ビニルピシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン（43g、0.36mol）、塩化メチレン（400ml）、アセトン（200ml）、0.05Mリン酸緩衝溶液（pH7.4；280×50

14

*基を有する脂環式骨格であり、ブロックおよびランダムいずれの配置もとりのものである。また、構造単位AおよびBにおいて、Xは

【0051】

【化14】



【0052】を基本構成単位とするものであり、

【0053】

【化15】

※ml）、および硫酸水素テトラブチルアンモニウム（19g、56mmol）を入れ、10℃に冷却しながら、攪拌下、オキソン（デュボン社製2KHSO₅・KHSO₄・K₂HSO₄；555g、KHSO₅として1.81mol）の水溶液（水；2200ml）を滴下した（10ml/min）。反応中はpHコントローラを用いて5N KOH水溶液を滴下し、pH7.2～7.8に調節した。オキソン水溶液滴下終了後さらに4時間攪拌を続けた。反応溶液をヌツチエで吸引濾過して析出しているK₂SO₄を濾別した後、塩化メチレン層を分液した。塩化メチレン層を硫酸マグネシウムで乾燥し塩化メチレンを留去した。濃縮物をシリカゲルカラムに通して硫酸水素テトラブチルアンモニウムを除去した後減圧単蒸留し、6-エポキシエチル-3-オキサトリシクロ[3.2.1.0^{2,4}]オクタン（46g、収率85%）を得た。

【0059】IRで849cm⁻¹にノルボルナン環のエポキシ基、872cm⁻¹にビニル基からのエポキシ基の吸収がみられた。

【0060】実施例1

6-エポキシエチル-3-オキサトリシクロ[3.2.1.0^{2,4}]オクタン（20.0g、0.13mol）を100mlナス型フラスコに入れ、エタノール（2.0ml、0.034mol）、酢酸エチル（20ml）を加えてマグネチックスターラーで攪拌した。

【0061】ここに0.20mol/lのBF₃・OEt₂酢酸エチル溶液（15ml；BF₃として0.003mol）を10℃で滴下した。

【0062】24時間後この溶液を水洗し、酢酸エチル層を硫酸マグネシウムで乾燥し、酢酸エチルを留去した。これをGPCにより分析すると重合生成物と20%の原料モノマーとの混合物であることがわかった。これを20mlの酢酸エチルに溶かし、ヘキサンに滴下して

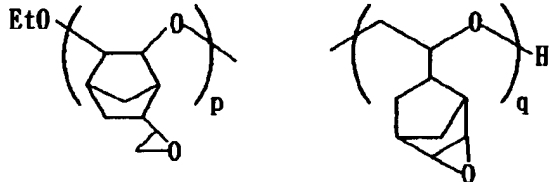
15

沈降精製すると原料の除かれた重合生成物14.7gが、白色粉末状固体として得られた。

【0063】IRから、 849cm^{-1} のノルボルナン環のエポキシ基、 872cm^{-1} のビニル基からのエポキシ基の吸収がともに小さくなっており、 1069cm^{-1} にエーテル結合の吸収が観られる事から生成物の構造は次式である。

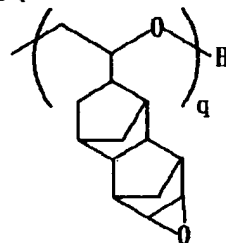
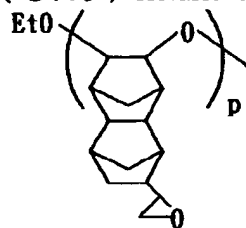
【0064】

【化16】



【0065】 $p:q$ は約1:1であり、 $p+q$ はほぼ40であつた。

【0066】IR 3434 (m) 、 2964 (s) 、 2878 (m) 、 1450 (w) 、 1350 (m) 、 1069 (s) 、 $872\text{ (w)}\text{ cm}^{-1}$ ； $^{13}\text{CNMR}$ δ 20 5.3、30.0、33.1、33.9、34.0、34.2、39.0、39.1、41.0、42.8、42.9、67.7、80.5、87.9； $^1\text{HNMR}$ δ 1.03、*


 $p + q \cong 20$

【0071】6-エポキシエチル-3-オキサトリシクロ[3.2.1.0^{2,4}]オクタン(20.0g、0.13mol)を100mlナス型フラスコに入れ、エタノール(2.0ml、0.034mol)、酢酸エチル(20ml)を加えてマグネチックスターラーで攪拌した。

【0072】ここに0.20mol/lの $\text{BF}_3 \cdot \text{PhOH}$ -酢酸エチル溶液(15ml； BF_3 として0.003mol)を 10°C で滴下した。

【0073】24時間後この溶液を水洗し、酢酸エチル層を硫酸マグネシウムで乾燥し、酢酸エチルを留去した。これをGPCにより分析すると重合生成物と25%の原料モノマーとの混合物であることがわかつた。これを20mlの酢酸エチルに溶かし、ヘキサンに滴下して沈降精製すると原料の除かれた重合生成物13.1gが、白色粉末状固体として得られた。

【0074】

【化18】

※

16

*1.20、1.23、1.25、1.43、1.85、2.04、2.10、2.20、2.27、2.64、3.10、3.22、3.34、3.49、3.66、3.74、3.86、3.99、7.30。

【0067】実施例2

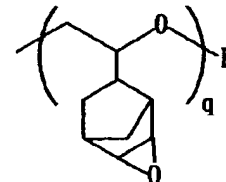
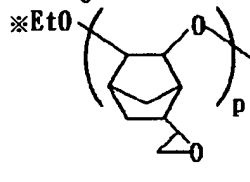
100mlナス型フラスコに2,3-エポキシ-6-エポキシエチル-1,4；5,8-ジメタノーデカヒドロナフタレン(25g、0.11mol)、エタノール(2.0ml、0.034mol)、酢酸エチル(20ml)を加えてマグネチックスターラーで攪拌した。

【0068】ここに0.20mol/lの $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ -酢酸エチル溶液(15ml； BF_3 として0.003mol)を 10°C で滴下した。

【0069】24時間後この溶液を水洗し、酢酸エチル層を硫酸マグネシウムで乾燥し、酢酸エチルを留去した。これをGPCにより分析すると重合生成物と28%の原料モノマーとの混合物であることがわかつた。これを25mlの酢酸エチルに溶かし、ヘキサンに滴下して沈降精製すると原料の除かれた重合生成物12.6gが、白色粉末状固体として得られた。

【0070】

【化17】



【0075】 $p:q$ は約1:1であり、 $p+q$ はほぼ30であつた。

【0076】実施例4 (2価アルコールによる例)

6-エポキシエチル-3-オキサトリシクロ[3.2.1.0^{2,4}]オクタン(20.0g、0.13mol)を100mlナス型フラスコに入れ、エチレングリコール(0.94ml、0.017mol)、酢酸エチル(20ml)を加えてマグネチックスターラーで攪拌した。

【0077】ここに0.20mol/lの $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ -酢酸エチル溶液(15ml； BF_3 として0.003mol)を 10°C で滴下した。

【0078】24時間後この溶液を水洗し、酢酸エチル層を硫酸マグネシウムで乾燥した後、酢酸エチルを留去した。これをGPCにより分析すると重合生成物と30

17

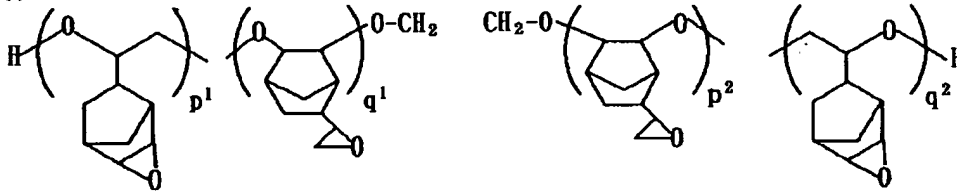
18

%の原料モノマーとの混合物であることがわかった。これを20mlの酢酸エチルに溶かし、ヘキサンに滴下して沈降精製すると原料の除かれた重合生成物11.7g *

*が、白色粉末状固体として得られた。

【0079】

【化19】



【0080】比較例1

6-エポキシエチル-3-オキサトリシクロ[3.2.1.0^{2,4}]オクタン(20.0g、0.13mol)を100mlナス型フラスコに入れ、エタノール(2.0ml、0.034mol)、酢酸エチル(20ml)を加えてマグネツクスターラーで撹拌した。

【0081】0℃に冷却しながら、ここに0.20mol/lのBF₃・OEt₂-酢酸エチル溶液(15ml; BF₃として0.003mol)を滴下した。

【0082】BF₃・OEt₂-酢酸エチル溶液を滴下した瞬間にゲル化が起こり、白色溶媒不溶のポリマーが固体となつて析出した。

【0083】比較例2

6-エポキシエチル-3-オキサトリシクロ[3.2.1.0^{2,4}]オクタン(20.0g、0.13mol)を100mlナス型フラスコに入れ、エタノール(2.0m *

10×1、0.034mol)、THF(20ml)を加えてマグネツクスターラーで撹拌した。

【0084】0℃に冷却しながら、ここに0.20mol/lのBF₃・OEt₂-酢酸エチル溶液(15ml; BF₃として0.003mol)を滴下した。

【0085】BF₃・OEt₂-酢酸エチル溶液を滴下すると6-エポキシエチル-3-オキサトリシクロ[3.2.1.0^{2,4}]オクタンをプロモーターとするTHFの開環重合が起こり、無色透明のゴム状固体が得られた。

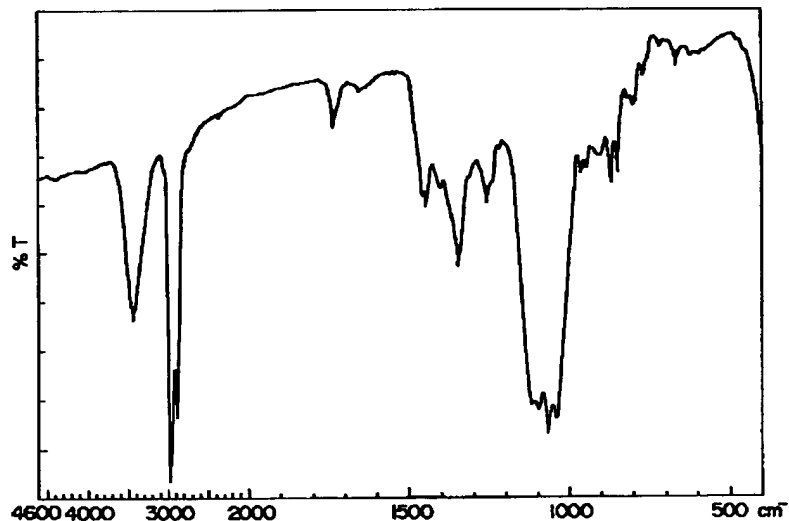
【図面の簡単な説明】

【図1】図1は実施例1で得られたポリマーのIRチャートである。

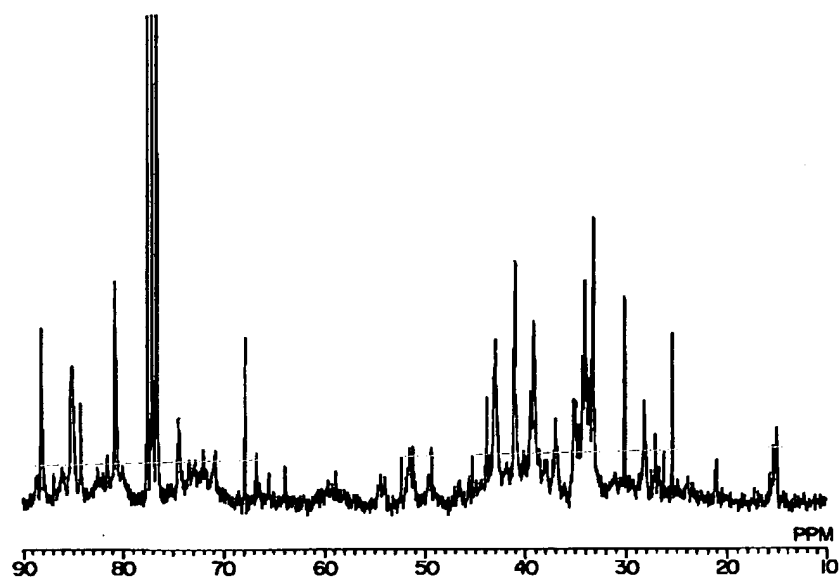
【図2】図2は同上ポリマーの¹³CNMRである。

【図3】図3は同上ポリマーの¹HNMRチャートである。

【図1】



【図2】



【図3】

